

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-31730

(P2001-31730A)

(43)公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) IntCl.⁷
 C 08 F 290/12
 2/44
 2/50
 G 02 B 5/18
 5/32

識別記号

F I
 C 08 F 290/12
 2/44
 2/50
 G 02 B 5/18
 5/32

データコード(参考)
 2 H 0 4 9
 C 2 K 0 0 8
 4 J 0 1 1
 4 J 0 2 7
 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-209875

(22)出願日

平成11年7月23日 (1999.7.23)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 塩田 聰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(73)発明者 北條 美貴子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100099139

弁理士 光来山 良彦

最終頁に続く

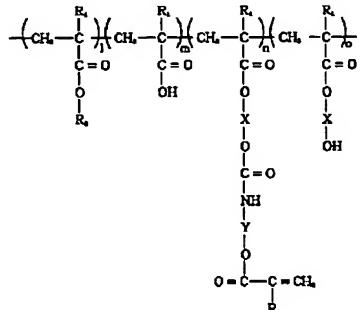
(54)【発明の名称】光硬化性樹脂組成物及び凹凸パターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追随性をも有する回析格子やレリーフホログラム等を形成することができる光硬化性樹脂組成物を提供する。

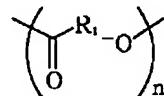
【解決手段】下記構造式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂

【化1】

(式中5個のR₁は夫々互いに独立して水素原子又はメ

チル基を表わし、R₂はC₁～C₃₁の炭化水素基を表わし、X及びYは直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表わす。1、m、n及び○の合計を100とした場合に、1は20～90、mは0～50、nは10～80、○は0～20の整数である。);離型剤;及び構造中にアルキレンオキシド連鎖又は下記の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマー

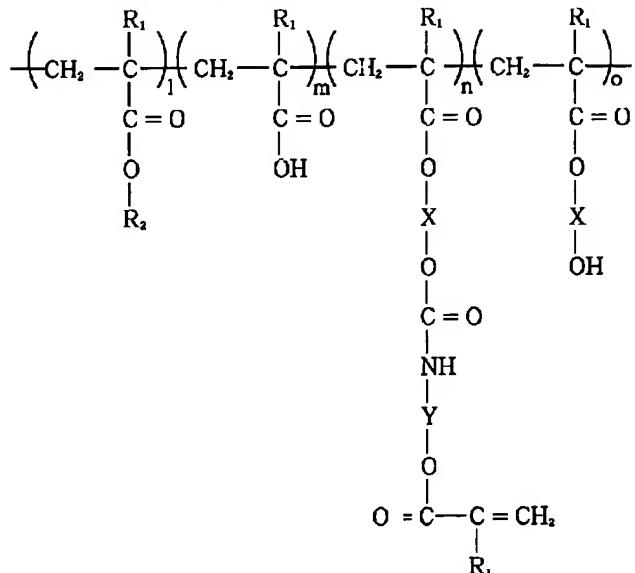
【化2】



(式中R₁は炭素原子数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示す。);を必須成分として含有する光硬化性樹脂組成物である。

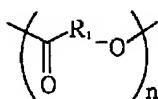
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式で表されるウレタン変性アクリル酸



(式中5個のR₁は夫々互いに独立して水素原子又はメチル基を表わし、R₂はC₁～C₁₆の炭化水素基を表わし、X及びYは直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表わす。1、m、n及びoの合計を100とした場合に、1は20～90、mは0～50、nは10～80、oは0～20の整数である。)；離型剤；及び構造中にアルキレンオキシド連鎖又は下記構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマー

【化2】



(式中R₁は炭素原子数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、nは20以下の整数を示す。)；を必須成分として含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記離型剤が樹脂100重量部当たり
0.1~50重量部の割合で含有されている請求項1記
載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 前記離型剤が変性シリコーンオイルである請求項1又は2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 前記変性シリコーンオイルが反応性シリコーンオイルである請求項3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1記載の多官能モノマーが樹脂100重量部当たり1～50重量部の割合で含有されている請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 樹脂の分子量がポリスチレン換算で算数平均分子量1万～20万である請求項1～5の何れか1項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 多官能モノマー又は多官能オリゴマーを

含む請求項1～6の何れか1項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7の何れか1項に記載の光硬化性樹脂組成物を、基材の少なくとも一方の面に塗布し、次いで乾燥して光硬化性樹脂層を形成し、該光硬化性樹脂層の表面をエンボス加工した後、該樹脂層に露光して樹脂層を硬化させることを特徴とする凹凸パターンの形成方法。

【請求項9】 前記露光を紫外線又は電子線で行う請求項8に記載の凹凸パターンの形成方法。

【請求項10】 前記凹凸パターンが回析格子又はレリーフホログラムである請求項8又は9に記載の凹凸パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性樹脂組成物及び凹凸パターンの形成方法に関し、更に詳しくは耐熱性及び柔軟性等を同時に有する被膜が形成可能なウレタン変性アクリル系樹脂を主たる被排形成成分とする光硬化性樹脂組成物及び回折格子又はレリーフホログラム等の凹凸パターンの形成方法に関する。

{0002}

【従来の技術】従来、光硬化性樹脂組成物（塗料）を、例えば、ポリエステルフィルム等の基材上に塗工して光硬化性樹脂層を形成し、この光硬化性樹脂層に各種凹凸パターンを付与した後、紫外線や電子線を露光し、該樹脂層を硬化させ、その後形成された凹凸パターン面に金属蒸着や屈折率の異なる層を積層し、回折格子やレリーフホログラム等とする方法が行なわれている。

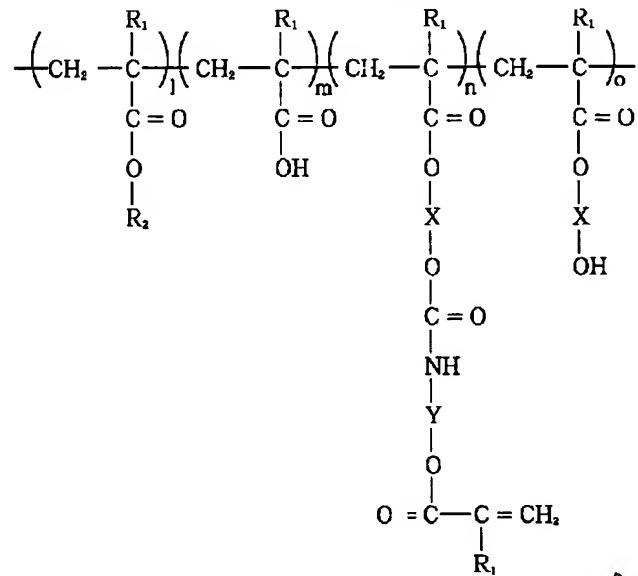
【0003】上記の凹凸パターンの付与方法としては、例えば、レリーフプログラムを形成する場合には、所望

の凹凸パターンが形成されているマスター ホログラムから作製したプレススタンパー（以下、単にプレススタンパーという）を用意しておき、このプレススタンパーを上記光硬化性樹脂層に重ねて加圧（エンボス）し、プレススタンパーの凹凸パターンを樹脂層に転写させ、その状態で露光して樹脂層を硬化させ凹凸パターンを固定している。このようにして多数のレリーフホログラムを形成する場合には、1個のプレススタンパーで多数のエンボス加工を行なっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の光硬化性塗料は、多くの場合、液状であるために、塗料の保存安定性が劣り、薄られるホログラム等の凹凸パターンの品質安定性に不安がある。又、従来の光硬化性塗料を用いた場合には、該塗料中に多くの添加剤が配合されているために、多数回のエンボス処理を繰り返し行なうと、プレススタンパーに塗料中の成分が付着し、プレススタンパーの微細な凹凸パターンが損なわれ、同様に得られるホログラム等の品質が不安定となる。

【0005】更に回折格子やレリーフホログラムは、従来、各種のカードや証券等の装飾や偽造防止の目的に使用されているが、その用途の拡大とともに更に侵れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性が要求されるとともに、被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追随性が要求されるようになった。特に、従来の光硬化性塗料からなる回折格子やレリーフホログラムの場合には、使用している樹脂が光硬化によって柔軟性を失い、その結果として被貼着物の屈曲や伸縮によって回折格子やレリーフホログラムとしての機能を喪失するものであった。



【0010】（式中5個のR₁は夫々互いに独立して水素原子又はメチル基を表わし、R₂はC₁～C₁₆の炭化水素基を表わし、X及びYは直鎖状又は分岐鎖状のアル

【0006】これらの問題点を解決するために、特開昭61-156273号公報や特公平5-54502号公報に開示する材料系が提案されている。しかしながら、上記特開昭61-156273号公報に記載の反応性樹脂は、主鎖にヒドロキシエチルメタクリレート単位を有する樹脂に、ジイソシアネートを介して、再度ヒドロキシエチルメタクリレートを附加結合させて、樹脂に2重結合を導入する方式であるため、設計通りに2重結合を導入することは困難で、又、系中の微量な水分に影響されて樹脂がゲル化し易い等の問題点があった。又、特公平5-54502号公報に記載の反応性樹脂は、メラミン骨格を有するため、耐水性という点で若干劣り、又、メチロール基がある場合は加水分解によりホルムアルデヒドが発生する等の問題点を有していた。

【0007】従って、本発明の目的は、前記した特開昭61-156273号公報や特公平5-54502号公報に開示したような材料系を用いることなく、優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追随性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成することができる光硬化性樹脂組成物を提供すること、並びに凹凸パターン形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明の光硬化性樹脂組成物は、下記式（1）の構造式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂

【0009】

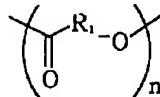
【化3】

キレン基を表わす。l、m、n及びoの合計を100とした場合に、lは20～90、mは0～50、nは10～80、oは0～20の整数である。）；離型剤；及び

構造中にアルキレンオキシド連鎖又は下記式(2)の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマー

【0011】

【化4】



----- 式(2)

【0012】(式中R₁は炭素原子数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、nは20以下、好ましくは5以下以下の整数を示す。)；を必須成分として含有することを特徴とする。

【0013】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記成分を含有することにより、優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追随性をも有する回折格子やレリーフホログラム等を形成することができる。

【0014】本発明の光硬化性樹脂組成物は、構造中にアルキレンオキシド連鎖又は前記式(2)の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマーを含有させているので、これらの化合物は比較的長い鎖を持つ、即ち、官能基間に長いスペーサー成分が含まれることになり、前記式(1)の構造式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂とネットワークを形成し易く、即ち、反応性が高くなる。このような光硬化性樹脂組成物を用いて形成した膜は、架橋密度が高くなるので強固な安定した膜が形成されることにより、該膜を適用した回折格子又はレリーフホログラムは安定したものとなる。

【0015】

【発明の実施の形態】次に本発明の光硬化性樹脂組成物及び凹凸パターンの形成方法について、好ましい実施の形態を挙げて更に詳しく説明する。

【0016】ウレタン変性アクリル系樹脂。

本発明の光硬化性樹脂組成物には、ウレタン変性アクリル系樹脂が必須成分として含まれる。ウレタン変性アクリル系樹脂の好ましい1例として、メタクリル酸メチル20～90モルとメタクリル酸0～50モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10～80モルとを共重合して得られるアクリル共重合体であって、該共重合体中に存在している水酸基にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(2-イソシアネートエチルメタクリレート)を反応させて得られる樹脂が挙げられる。

【0017】上記に例示したウレタン変性アクリル系樹脂において、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが共重合体中に存在している全ての水酸基に反応している必要はなく、共重合体中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位の水酸基の少なくとも10モル%以上、好ましくは50モル%以上がメタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応していればよい。上記の2-ヒドロキシエチルメタクリレートに代えて又は併用し

て、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基を有するモノマーも使用することができる。

【0018】以上の如く、水酸基含有アクリル系樹脂中に存在している水酸基を利用して、分子中に多数のメタクリロイル基を導入したウレタン変性アクリル系樹脂を主成分とする樹脂組成物を使用することによって、例えば、回折格子等を形成する場合には、硬化手段として紫外線や電子線等の電離放射線が使用でき、しかも高架橋密度でありながら柔軟性及び耐熱性等に優れた回折格子等を形成することができる。

【0019】ウレタン変性アクリル系樹脂の製造方法：

前記共重合体を溶解可能な溶剤、例えば、トルエン、ケトン、セロソルブアセテート、ジメチルスルフォキサイド等の溶媒に溶解させ、この溶液を攪拌しながら、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下及び反応させることにより、イソシアネート基がアクリル系樹脂の水酸基と反応してウレタン結合を生じ、該ウレタン結合を介して樹脂中にメタクリロイル基を導入することができる。この際使用するメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの使用量は、アクリル系樹脂の水酸基とイソシアネート基との比率で水酸基1モル当たりイソシアネート基0.1～5モル、好ましくは0.5～3モルの範囲になる量である。尚、上記樹脂中の水酸基よりも当量以上のメタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用する場合には、該メタクリロイルオキシエチルイソシアネートは樹脂中のカルボキシル基とも反応して-CO-NH-CH₂-CH₂-の連結を生じることもあり得る。

【0020】以上の例は、前記構造式において、全てのR₁及びR₂がメチル基であるが、本発明は、これらに限定されず、5個のR₁は夫々独立して水素原子又はメチル基であってもよく、更にR₂の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-又はiso-プロピル基、n-、iso-又はtert-ブチル基、置換又は未置換のフェニル基、置換又は未置換のベンジル基等が挙げられ、X及びYの具体例には、エチレン基、プロピレン基、ジエチレン基、ジプロピレン基等が挙げられる。このようにして得られる本発明で使用するウレタン変性アクリル系樹脂は全体の分子量としては、ポリスチレン換算数平均分子量で1万～20万、更に2～4万であることがより好ましい。

【0021】構造中にアルキレンオキシド連鎖又は式(2)の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマー。

構造中にアルキレンオキシド連鎖又は前記式(2)の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマーは、官能基間に比較的長い鎖、即ち、スペーサ成分を含んでいるので、前記式(1)の構造式で表されるウレタン変性アクリル系樹脂との架橋反応性を調整するために本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれることが必須である。

【0022】前記式(1)のウレタン変性アクリル系樹脂を十分に架橋させるためには、構造中に適度な長さのスペーサ成分を有するアルキレンオキシド連鎖又は前記式(2)の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマーを用いることにより、反応性を高め、ネットワークを形成し易くして架橋させることが重要である。このような成分を用いて架橋された重合体は、十分な架橋密度となるために、強固な安定した膜となる。

【0023】有機溶剤

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記のウレタン変性アクリル系樹脂を被膜形成成分の主成分とし、離型剤、並びに、構造中にアルキレンオキシド連鎖又は前記式(1)の構造式で表される骨格が含まれる多官能モノマーとともに、これらの成分を適當な有機溶剤に溶解した形態で使用される。このような有機溶剤としては、上記したようなウレタン変性アクリル系樹脂を溶解する有機溶剤であれば何れでもよいが、塗工性や乾燥性を考慮すると、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系有機溶剤等が挙げられ、特にこれらの溶剤からなる混合系溶剤が好ましく使用される。本発明の光硬化性樹脂組成物における前記ウレタン変性アクリル系樹脂の固形分濃度は特に限定されないが、一般的には重量基準で約1～50重量%の範囲が好ましい。

【0024】離型剤

本発明の光硬化性樹脂組成物は、離型剤を含有することを必須とする。本発明で用いられる離型剤としては従来公知の離型剤、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロン(登録商標)パウダー等の固体ワックス、弗素系、リン酸エステル系の界面活性剤、シリコーン等が何れも使用可能である。特に好ましい離型剤は変性シリコーンであり、具体的には、次の1)～7)が挙げられる。

- 1) 変性シリコーンオイル側鎖型
 - 2) 変性シリコーンオイル両末端型
 - 3) 変性シリコーンオイル片末端型
 - 4) 変性シリコーンオイル側鎖両末端型
 - 5) トリメチルシロキシケイ酸を含有するメチルポリシリコサン(シリコーンレジンと呼ぶ)
 - 6) シリコーングラフトアクリル樹脂
 - 7) メチルフェニルシリコーンオイル
- 変性シリコーンオイルは、反応性シリコーンオイルと非

反応性シリコーンオイルとに分けられる。反応性シリコーンオイルとしては、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル基変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、片末端反応性、異種官能基変性等が挙げられる。非反応性シリコーンオイルとしては、ポリエーテル変性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪エステル変性、親水性特殊変性、高級アルコキシ変性、高級脂肪酸変性、フッ素変性等が挙げられる。上記シリコーンオイルの中でも、被膜形成成分と反応性である基を有する種類の反応性シリコーンオイルは、樹脂層の硬化とともに樹脂に反応して結合するので、後に凹凸パターンが形成された樹脂層の表面にプリードアウトすることができなく、特徴的な性能を付与することができる。特に、蒸着工程での蒸着層との密着性向上には有効である。

【0025】本発明では、本発明の光硬化性樹脂組成物(塗料)を、例えば、ポリエステルフィルム等の基材上に塗工して光硬化性樹脂層を形成し、この光硬化性樹脂層に各種凹凸パターンを付与した後、紫外線や電子線を露光し、該樹脂層を硬化させ、その後形成された凹凸パターン面に金属蒸着や屈折率の異なる層を積層し、回折格子やレリーフホログラム等とすることができます。

【0026】従って、組成物のフィルムへのコーティング(塗工及び乾燥)工程と、ホログラム等の複製工程を別工程で実施する場合には、コーティングして形成された塗膜表面にタックがあると、この塗膜を有するフィルムをロール状に直接巻き取る場合にブロッキングが生じて不都合である。塗布及び乾燥時に塗布層の表面側に局在するような溶剤系を用いて塗布及び乾燥することが上記のブロッキング防止には有効であり、又、複製時の反復エンボス性を高めるためにも有効である。又、塗膜の表面にタックがある場合は、離型性フィルムを塗膜表面にラミネートしてからフィルムを巻き取る方法を選択することができる。連続工程で組成物のフィルムへのコーティング(塗工及び乾燥)工程と、ホログラム等の複製工程とを行う場合は、上記の制約条件が緩和される。

【0027】本発明では、上記の如き離型剤(特にシリコーン)を光硬化性樹脂組成物に含有させることによって、例えば、回折格子等をエンボス加工で作製する場合に、回折格子のプレススタンパーと光硬化した樹脂層の剥離性を良好にし、プレススタンパーの汚染を防止し、プレススタンパーを長期間連続して使用することができるようになる(これを反復エンボス性と名づける)。

【0028】上記離型剤の使用量は、前記ウレタン変性アクリル系樹脂100重量部当たり約0.1～50重量部の範囲、好ましくは約0.5～10重量部の範囲で使用する。離型剤の使用量が上記範囲未満では、プレススタンパーと光硬化樹脂層との剥離が不十分であり、プレススタンパーの汚染を防止することが困難である。一方、離型剤の使用量が上記範囲を超えると組成物の塗工

時のはじきによる塗膜面の面荒れの問題が生じたり、製品において基材自身及び近接する層、例えば、蒸着層の密着性を阻害したり、転写時に皮膜破壊等（膜強度が弱くなりすぎる）を引き起こす等の点で好ましくない。

【0029】その他の構成成分

硬化後に得られる樹脂層の柔軟性や架橋密度を調整するために、本発明の光硬化性樹脂組成物に、通常の熱可塑性樹脂やアクリル系、その他の単官能又は多官能のモノマー、オリゴマー等を包含させることができる。

【0030】例えば、単官能ではテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ビニルビロリドン、（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネット、（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート等のモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0031】2官能以上の成分では、骨格構造で分類するとポリオール（メタ）アクリレート（エポキシ変性ポリオール（メタ）アクリレート、ラクトン変性ポリオール（メタ）アクリレート等）、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、その他ポリブタジエン系、イソシアヌール酸系、ヒダントイソクサン系、メラミン系、リン酸系、イミド系、フォスファゼン系等の骨格を有するポリ（メタ）アクリレートが挙げられ、紫外線、電子線硬化性である様々なモノマー、オリゴマー、ポリマーが利用できる。

【0032】更に詳しく述べると、2官能の、モノマー或いはオリゴマーとしてはポリエチレンギリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンギリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、3官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはトリメチロールプロパントリリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、脂肪族トリ（メタ）アクリレート等が挙げられ、4官能のモノマー、オリゴマーとしてはペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、脂肪族テトラ（メタ）アクリレート等が挙げられ、5官能以上のモノマー、オリゴマーとしてはジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の他、ポリエステル骨格、ウレタン骨格、フォスファゼン骨格を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0033】多官能モノマー或いはオリゴマーにおける官能基数は特に限定されるものではないが、官能基数が3より小さいと耐熱性が低下する傾向があり、又、20を超えると柔軟性が低下する傾向があるため、特に3～20官能のものが好ましい。

【0034】上記多官能モノマー或いはオリゴマーの使

用量は、前記ウレタン変性アクリル系樹脂100重量部当たり約5～40重量部の範囲、好ましくは約10～30重量部の範囲で使用する。多官能モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲未満では、得られる光硬化樹脂層の強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性が十分とはいえず、一方、多官能モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲を超えると表面のタックが高くなり、ブロッキングを引き起こしたり、ホログラム等の複製時に版（プレスタンパー）に材料が一部残る（版取られ）ことにより反復エンボス性が低下する等の点で好ましくない。

【0035】光増感剤及びその他の助剤

本発明において、光硬化性樹脂組成物を紫外線によって硬化させる場合には、該組成物に光増感剤を添加することが必要であり、一方、電子線によって硬化を行なう場合には光増感剤は不要である。光増感剤としては、従来の紫外線硬化型塗料の光増感剤として用いられている各種の光増感剤、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン系化合物；アントラキノン、メチルアントラキノン等のアントラキノン系化合物；ベンジル：ジアセチル；アセトフェノン、ベンゾフェノン等のフェニルケトン化合物；ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムスルフィド等のスルフィド化合物； α -クロルメチルナフタリン；アントラセン及びヘキサクロロブタジエン、ペンタクロロブタジエン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。このような光増感剤は前記ウレタン変性アクリル系樹脂100重量部当たり約0.5～1.0重量部の範囲で使用することが好ましい。

【0036】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の各成分に加えて、ハイドロキノン、 τ -ブチルハイドロキノン、カテコール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；ベンゾキノン、ジフェニルベンゾキノン等のキノン類；フェノチアシン類；銅類等の重合防止剤を配合すると貯蔵安定性が向上する。更に、必要に応じて、促進剤、粘度調節剤、界面活性剤、消泡剤、シランカップリング剤等の各種助剤を配合してもよい。

又、スチレン・ブタジエンラバー等の高分子体を配合することも可能である。

【0037】用途及び光硬化性樹脂組成物の適用の態様
本発明の光硬化性樹脂組成物の用途について幾つかの例を挙げて説明する。前記光硬化性樹脂組成物を、金属板、紙、ポリエチレンテレフタレート等の基材に塗布又は含浸し、次いで組成物中に含まれている有機溶剤が飛散する温度、例えば、100～165℃に設定した加熱炉内に6秒～1分間程度導いて乾燥させて光硬化性樹脂層を基材上に形成する。

【0038】そして、この光硬化性樹脂層に、例えば、

プレススタンパーを用いて所望のホログラムレリーフのパターンング（エンボス加工）を行ない、次いで紫外線、電子線等を照射して樹脂層を光硬化させる。

【0039】得られるホログラムは一般的には透過型であるため、反射層を設ける必要がある。反射層としては、光を反射する金属薄膜を用いると不透明タイプのホログラムとなり、透明な物質でホログラム層と屈折率差がある場合は透明タイプとなるがいずれも本発明に使用できる。反射層は、昇華、真空蒸着、スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンフレーティング、電気メッキ等の公知の方法で形成可能である。

【0040】不透明タイプのホログラムを形成する金属薄膜としては、例えば、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Ge、Al、Mg、Sb、Pb、Pd、Cd、Bi、Sn、Se、In、Ga、Rb等の金属及びその酸化物、塗化物等を単独若しくは2種類以上組み合わせて形成される薄膜である。上記金属薄膜の中でもAl、Cr、Ni、Ag、Au等が特に好ましく、その膜厚は1～10,000nm、望ましくは20～200nmの範囲である。

【0041】透明タイプのホログラムを形成する薄膜は、ホログラム効果を発現できる光透過性のものであれば、いかなる材質のものも使用できる。例えば、ホログラム形成層（光硬化樹脂層）の樹脂と屈折率の異なる透明材料がある。この場合の屈折率はホログラム形成層の樹脂の屈折率より大きくて、小さくてもよいが、屈折率の差は0.1以上が好ましく、より好ましくは0.5以上であり、1.0以上が最適である。又、上記以外では20nm以下の金属性反射膜がある。好適に使用される透明タイプ反射層としては、酸化チタン（TiO₂）、硫化亜鉛（ZnS）、Cu・Al複合金属酸化物等が挙げられる。

【0042】更に具体的には、ホログラムパターンのエンボス加工は、例えば、プレススタンパーを周面に装着した金属ロールとペーパーロールよりなる1対のエンボスロールを使用して通常の方法で、例えば、50～150°C、10～50kg/cm²の圧力で行う。エンボス加工は片面エンボスで十分であるが、両面エンボスでもよい。

【0043】エンボスに当たっては、エンボスロールの温度設定が重要であり、エンボス形状を再現する観点からは比較的高温で、比較的高い圧力でエンボスする方が良く、エンボス版への付着を防止するためにはこれらの温度、圧力の関係と全く逆の関係となる。又、有効に作用する熱容量から考えた場合は、複製するフィルムの搬送速度も重要である。樹脂組成物のエンボスロールへの付着を低減するためには、上述した離型剤の選定も重要なである。

【0044】又、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いることにより、予めオフセット印刷した基材の表面に光硬

化性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、光硬化性樹脂組成物をエンボス加工した後に光硬化させてレリーフを形成させて立体的な地図やポスターを製造することができる。

【0045】更に、ポリエチレンテレフタレート製の剥離フィルム等の第1の基材上に光硬化性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、光硬化性樹脂層上に絵柄を印刷し、次いで印刷面上にホットスタンプ剤を塗布した後、合板、ABSシート、亜鉛板等の第2の基材をホットスタンプ剤面に貼合し、熱転写ロール等により第2の基材上に印刷された樹脂層を転写させ、剥離フィルムを除去し、露呈した光硬化性樹脂層を光硬化させることにより、絵柄を基材に転写したフィルムや金属板等が製造できる。

【0046】本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化に用いる光としては、高エネルギー電離性放射線及び紫外線が挙げられる。高エネルギー電離性放射線源としては、例えば、コッククロフト型加速器、ハンデグラーフ型加速器、リニヤーアクセレーター、ベータトロン、サイクロトロン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利且つ経済的に使用されるが、その他に放射性同位元素や原子炉等から放射されるγ線、X線、α線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線螢光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。

【0047】ホログラム複製装置

図1にホログラム複製装置の構成例を示す。図1のホログラム複製装置10には、ベッド13に固定された1対の本体フレーム12に、給紙装置20、転写装置30、照射装置50、巻取装置60が順次配設されている。該給紙装置20には、ホログラム形成用フィルム1が巻き取られた巻取ロール21が装着されている。該転写装置30には、給紙装置20から繰り出されるホログラム形成用フィルム1を加熱圧着することができる押付けローラ40と、表面にホログラム原版が設けられたエンボスローラ31が装着されている。照射装置50は、転写装置30から送り出されるホログラム形成用フィルム1に紫外線または電子線を照射してホログラム層を硬化させることができる。巻取装置60はホログラム層の硬化が完了したホログラムシートを巻き取ることができる。

【0048】ホログラム複製装置10のエンボスローラ31には、レーザー光を用いて作ったマスターホログラムから引き続き作成したプレススタンパーが設置されている。尚、樹脂製版にマスターホログラムから複製ホログラムを作製し、これをシリンダー上に貼り付けたものも使用できる。

【0049】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、例中の部又は%は特に断りのない限り重量基準である。

【0050】【実施例1】

ウレタン変性アクリル系樹脂の製造

本実施例で使用するウレタン変性アクリル系樹脂の製造を以下に示す。

【0051】冷却器、滴下ロート及び温度計付きの2リットルの四つ口フラスコに、トルエン40g及びメチルエチルケトン（略語：MEK）40gをアゾ系の重合開始剤とともに仕込み、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（略語：HEMA）22.4g、メチルメタクリレート（略語：MMA）70.0g、トルエン20g、及びMEK20gの混合液を滴下ロートを経て、約2時間かけて滴下させながら100～110℃の温度下で8時間反応させた後、室温まで冷却した。

【0052】これに、2-イソシアネートエチルメタクリレート（カレンズMOI：商品名、昭和電工製）2

光硬化性樹脂組成物Aの調製：

ウレタン変性アクリル系樹脂溶液（固体分基準） 100部

シリコーン：トリメチルシロキシケイ酸含有メチルポリシロキサン（商品名：KF-7312、信越化学工業社製） 1部

多官能モノマー〔商品名：KAYARAD DPCA-20、日本化薬社製、下記の式（3）に構造式を示す。式中m（平均）=1、a（平均）=2、b（平均）=4；平均分子量806である。〕 10部

光増感剤（商品名：イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ社製） 5部

これらの成分をメチルエチルケトン（MEK）で希釈して組成物の固体分を50%に調整して光硬化性樹脂組成物Aとした。

7. 8gトルエン20g及びMEK20gの混合液を加えて、ラウリン酸ジブチル錫を触媒として付加反応させた。反応生成物のIR分析により2200cm⁻¹の吸収ピークの消失を確認し反応を終了し、本実施例1で使用するウレタン変性アクリル系樹脂溶液を得た。得られたウレタン変性アクリル系樹脂溶液の固体分は41.0%、粘度は130mPa(300℃)、分子量はポリスチレン換算で35000、C=C結合導入量は13.8モル%であった。

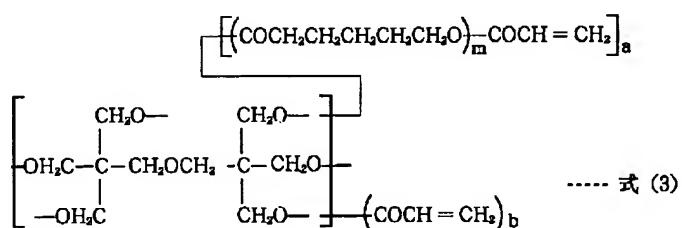
光硬化性樹脂組成物の調製

前記工程で得たウレタン変性アクリル系樹脂溶液を用いて下記5種の本実施例1の光硬化性樹脂組成物A～Eを調製した。

【0053】

【0054】

【化5】



DPCA20

m（平均）: 1
a（平均）: 2
b（平均）: 4

DPCA30

m（平均）: 1
a（平均）: 3
b（平均）: 3

DPCA60

m（平均）: 1
a（平均）: 6
b（平均）: 0

DPCA120

m（平均）: 2
a（平均）: 6
b（平均）: 0

【0055】

光硬化性樹脂組成物Bの調製：

ウレタン変性アクリル系樹脂溶液（固体分基準） 100部

シリコーン：アミノ変性反応性シリコーンオイル（両末端型）（商品名：KF-8012、信越化学工業社製） 1部

多官能モノマー〔商品名：KAYARAD DPCA-30、日本化薬社製、化学構造式は前記式（3）において、m（平均）=1、a（平均）=3、b（平均）=3；平均分子量920である。〕 20部

光増感剤（商品名：イルガキュア651、チバスペシャルティケミカルズ社製） 5部

これらの成分をメチルエチルケトン（MEK）で希釈して組成物の固体分を50%に調整して光硬化性樹脂組成物Bとした。

物Bとした。

【0056】

光硬化性樹脂組成物Cの調製：

ウレタン変性アクリル系樹脂溶液（固体分基準）	100部
シリコーンオイル：アミノ変性反応性シリコーンオイル（側鎖型） (商品名：KF-860、信越化学工業社製)	1部
多官能モノマー〔商品名：KAYARAD DPCA-60、日本化薬社製、 化学構造式は前記式(3)において、m(平均)=1、a(平均)=6、b(平 均)=0；平均分子量1262である。〕	15部
光増感剤（商品名：イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ社製 ）	5部

これらの成分をメチルエチルケトン(MEK)で希釈し
て組成物の固体分を50%に調整して光硬化性樹脂組成物Cとした。

【0057】

光硬化性樹脂組成物Dの調製：

ウレタン変性アクリル系樹脂溶液（固体分基準）	100部
シリコーンオイル：アミノ変性反応性シリコーンオイル（片末端型）（商品名 ：KF-8012、信越化学工業社製）	1部
多官能モノマー〔商品名：KAYARAD DPCA-120、日本化薬社製 、化学構造式は前記式(3)において、m(平均)=2、a(平均)=6、b(平 均)=0；平均分子量1947である。〕	20部
光増感剤（商品名：イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ社製 ）	5部

これらの成分をメチルエチルケトン(MEK)で希釈し
て組成物の固体分を50%に調整して光硬化性樹脂組成物Dとした。

【0058】

光硬化性樹脂組成物Eの調製：

ウレタン変性アクリル系樹脂溶液（固体分基準）	100部
メタクリル変性シリコーンオイル（商品名：X-22-164B、信越化学工 業社製）	3部
多官能モノマー（商品名：KAYARAD DPCA-60、日本化薬社製）	15部
光増感剤（商品名：イルガキュア651、チバスペシャルティケミカルズ社製 ）	5部

これらの成分をメチルエチルケトン(MEK)で希釈し
て組成物の固体分を50%に調整して光硬化性樹脂組成物Eとした。

【0059】〔実施例2～6〕

ホログラムの複製

本実施例2～6のホログラムの複製には、図1に簡略に示すホログラム複製装置で行った。さらに具体的には、特開昭61-156273号公報に詳細に説明されている連続複製装置を使用した。

【0060】前記実施例1で製造したA～Eの5種の光硬化性樹脂組成物のそれぞれを50μmの片面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：ダイアホイルT-600、ダイヤホイルヘキスト社製）の易接着処理面上に20m/miの速度でロールコーテーで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で2g/m²の複製用感光性フィルムを得た。得られた各フィルムはいずれも常温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0061】上記で作製した各複製用感光性フィルムを給紙側に仕掛け、150℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。引き続き、水銀灯より発生した

紫外線を照射して光硬化させた。引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層をこの上に蒸着して反射型のレリーフホログラムを形成した。

【0062】この表面に、接着剤層（商品名：ニッセツPE-118+CK101、日本カーバイド社製）をロールコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮散させた後、剥離フィルムとしてシリコーン処理PETフィルム（商品名：SPO5、東京セロファン紙社製）をラミネートし、乾燥膜厚で25g/m²の接着剤層を得た。得られた各ホログラムシートは、ラベル形態となっており、立体像を写し出す印刷物やディスプレイ等に用いることができる。

【0063】〔実施例7～11〕

回折格子の製造

回折格子の複製装置はホログラム複製で利用した前記実施例2～6に示したものと同一のものを使用し、次のようにして回折格子を製造した。

【0064】前記5種の光硬化性樹脂組成物のそれぞれを50μmの片面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：ダイアホイルT-600、ダイヤホイルヘキスト社製）の易接着処理面上に20m/mi

nの速度でロールコーテーで塗工し、100°Cで乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で2 g/m² の複製用感光性フィルムを得た。得られた各フィルムはいずれも常温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0065】複製装置のエンボスローラには、電子線を用いて描画したマスター回折格子から引続き作成したプレスタンパーが設置されている。尚、樹脂製版にマスター回折格子から複製回折格子を作製し、これをシリンダー上に貼り付けたものも使用できる。

【0066】上記で作製した各複製用感光性フィルムを絵紙側に仕掛け、150°Cで加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。引き続き、水銀灯より発生した紫外線を照射して光硬化させた。引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層をこの上に蒸着して反射型の各回折格子を形成した。

【0067】この表面に、接着剤層（商品名：ニッセツPE-118+CK101、日本カーバイド社製）をロールコートで塗工し、100°Cで乾燥して溶剤を揮散させた後、剥離フィルムとしてシリコーン処理PETフィルム（商品名：SPO5、東京セロファン紙社製）をラミネートし乾燥膜厚で25 g/m² の接着剤層を得た。得られた各回折格子シートは、ラベル形態となっており、立体像を写し出す印刷物やディスプレイ等に用いることができる。

【0068】〔実施例12～16〕

転写方式によるホログラムの製造

25 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：ルミラーT60、東レ社製）に20 m/m inの速度で剥離層をグラビアコートで塗工し、100°Cで乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で1 g/m² の剥離層/PETの層構成からなるフィルムを得た。

【0069】尚、上記における剥離層は、転写箔を転写した後に被転写体の表面に転移して最表面になる層であり、転写層の剥離性や溶切れ性等を向上させる目的で設けられ、基材フィルムの種類に応じて既知の各種の材料が利用できる。剥離層の材質としては、例えば、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコーン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、金属酸化物等のうち、1種若しくは2種以上を混合したものが用いられる。

【0070】特に、剥離層は基材フィルムと転写層との間の剥離力が1～5 g/インチ（90°剥離）になるように、その材質等を適宜選択して形成するのが好ましい。この剥離層はインキ化し、塗布等の公知の方法によって基材フィルムの表面に形成することができ、その厚みは剥離力、溶切れ等を考慮すると0.1～2 μmの範囲が好ましい。

【0071】前記5種の本発明の光硬化性樹脂組成物A～Eのそれぞれを剥離層/PETの層構成からなるフィ

ルムの剥離層上にロールコーテーで塗工し、100°Cで乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で2 g/m² の複製用感光性フィルムを得た。得られた各フィルムはいずれも常温ではべとつかず、巻き取り状態で保管できるものであった。

【0072】複製装置のエンボスローラには、レーザー光を用いて作ったマスター ホログラムから引続き作成したプレスタンパーが設置されている。尚、樹脂製版にマスター ホログラムから複製 ホログラムを作製し、これをシリンダー上に貼り付けたものも使用できる。上記で作製した各複製用感光性フィルムを絵紙側に仕掛け、150°Cで加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。引き続き、水銀灯より発生した紫外線を照射して光硬化させた。引き続き真空蒸着法によりアルミニウム層をこの上に蒸着して反射型の各レリーフ ホログラムを形成した。この表面に、接着剤層をグラビアコートで塗工し、100°Cで乾燥して溶剤を揮散させた後、乾燥膜厚で1 g/m² の接着剤層を得た。

【0073】尚、上記における接着剤層の材料としては、公知の感熱性接着性樹脂が使用できる。例えば、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレンブタジエンゴム等のゴム系、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸プロピル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸2エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系、ポリイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル系、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等のポリ塩化ビニル系、ポリアクリルアミド、ポリメチロールアクリルアミド等のポリアミド系、ポリ塩化ビニル等の塩化ビニル系、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化オレフィン、ポリビニルブチラール、又、その他、酢酸ビニル/アクリル酸オクチル、酢酸ビニル/アクリル酸ブチル、塩化ビニリデン/アクリル酸ブチル等が挙げられる。

【0074】又、塗工するフィルムとしては、転写性と剥離性を有するものであればよく、例えば、2軸延伸されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムが寸法安定性、耐熱性、強靭性等の点から最も好ましい。これ以外に、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、セロファン、ポリビニルアルコールフィルム、アセテートフィルム、ナイロンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、エチレン/ビニルアルコール共重合体フィルム、フッ素含有フィルム、各種共押出しフィルム等が使用できる。厚みとしては5 μm～200 μm、好ましくは10 μm～50 μmが良い。

【0075】合板の上に前記アクリル系接着剤面を下にしてフィルム面側から熱ロールにて熱転写を行なった。次いで、剥離フィルムを剥し、水銀灯より発生した紫外

線を照射して、表層の樹脂を硬化させた。これは、転写箔の形態になっており、立体像を写し出す印刷物やディスプレイ等に用いることができる。転写機で塩化ビニルカード上への熱転写を行ったところ、箔切れは良好で密着性も優れるものであった。

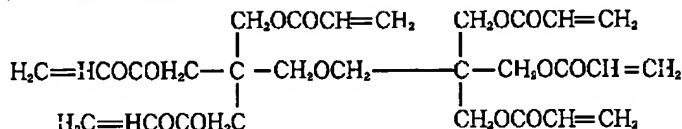
【0076】以上の実施例2～16の加工品の物性を表1に示す。

【0077】〔比較例1〕前記実施例1における組成物Aの多官能モノマーに代えて同量の多官能モノマー（商

品名：ライトエステルH、共栄化学社製、下記の式(4)の構造式で表される化合物）を用い、組成物Aと同一組成の組成物Fを調製し、該組成物Fを用いて前記と同様にホログラムの複製、回折格子の複製及び転写方式によるホログラム形成を行なった。これら加工品の物性を表1に示す。

【0078】

【化6】



----- 式(4)

【0079】

【表1】

	使用組成物	剥離性	耐薬品性	耐擦傷性	蒸着適性	耐屈曲性
実施例2	A	○	○	○	○	○
実施例3	B	○	○	○	○	○
実施例4	C	○	○	○	○	○
実施例5	D	○	○	○	○	○
実施例6	E	○	○	○	○	○
実施例7	A	○	○	○	○	○
実施例8	B	○	○	○	○	○
実施例9	C	○	○	○	○	○
実施例10	D	○	○	○	○	○
実施例11	E	○	○	○	○	○
実施例12	A	○	○	○	○	○
実施例13	B	○	○	○	○	○
実施例14	C	○	○	○	○	○
実施例15	D	○	○	○	○	○
実施例16	E	○	○	○	○	○
比較例1	F	○	○	○	×	×

【0080】尚、物性の評価法は次の通りである。

剥離性（プレススタンパーからの剥離性）：塗工フィルムを図1の複製装置で1000m連続複製を行い、プレススタンパー上に樹脂の残りがないかを確認することにより行った。

○・・・残りがない。×・・・残りがある。

【0081】耐薬品性：加工品の硬化表面をメチルエチルケトンをしみ込ませたガーゼで100回往復させて擦ったとき、表面に異常がなかったものを良好とし、表面に異常を生じたものを不良とした。

○・・・良好。×・・・不良。

【0082】耐熱性：加工品の硬化表面を熱ロールで200℃に加熱し、3分間保持した後の変色や変形等を見

た。異常のなかつたものを良好とし、黄変若しくは変形や剥離を生じたものを不良とした。

○・・・良好。×・・・不良。

【0083】耐擦傷性：#0000のスチールウールで加工品の硬化表面を10回擦ったとき、表面に何の変化もなかつたものを良好とし、表面が傷つき、白化したものを不良とした。○・・・良好。×・・・不良。

【0084】蒸着適性：ホログラム又は回折格子形成面に、真空蒸着法によりアルミニウム層を蒸着した後、密着性をセロテープ（登録商標）基盤目試験で評価した。

○・・・蒸着性良好。×・・・蒸着性不良。

【0085】転写箔適性：ホログラム又は回折格子形成面に、真空蒸着法によりアルミニウム層を蒸着した後、

更にヒートシール用のアクリル系接着剤（ホットスタンプ剤）を塗工して得たものを、転写機を用いてポリ塩化ビニルカード上へ転写し、転写箔の箇切れ性及び密着性を評価した。

○・・・良好。×・・・不良。

【0086】耐屈曲性：ポリ塩化ビニルカード上へ転写した転写箔にエンボス文字加工をして、エンボス文字に割れ等が生じてないかを確認した。

○・・・変化なし。×・・・割れがある。

【0087】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物によれば、特定構造のウレタン変性アクリル系樹脂；離型剤；及び構造中にアルキレンオキシド連鎖又は特定構造の骨格が含まれる多官能モノマーを必須成分として含有することによって、優れた強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性を有する被膜が形成可能で、且つ被貼着物の屈曲性や伸縮に対する追随性をも有する回折格子やレリーフホログラムを形成することができる。

【0088】本発明の光硬化性樹脂組成物には、構造中にアルキレンオキシド連鎖又は前記式（2）で表される

骨格を有する多官能モノマーが含まれているので、該光硬化性樹脂組成物に含まれる前記式（1）のウレタン変性アクリル系樹脂を架橋する際に反応性を高め、ネットワークを形成し易くして架橋させることができる。得られた膜は、十分な架橋密度を有するために、強固な安定したものとなる。

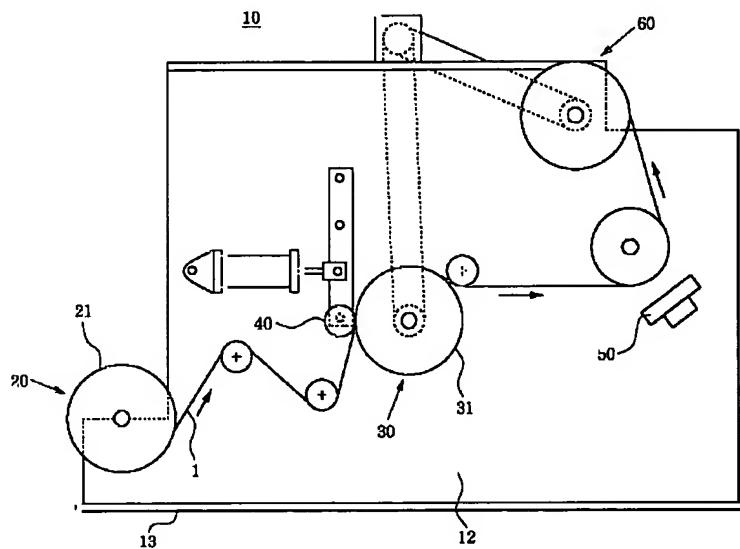
【図面の簡単な説明】

【図1】ホログラム複製装置の構成例を示す。

【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | ホログラム形成用フィルム |
| 10 | ホログラム複製装置 |
| 12 | 本体フレーム |
| 13 | ベッド |
| 20 | 給紙装置 |
| 21 | 巻取ロール |
| 30 | 転写装置 |
| 31 | エンボスローラ |
| 40 | 押付けローラ |
| 50 | 照射装置 |
| 60 | 巻取装置 |

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI.7

G 03 H 1/20
// C 09 D 4/00

133/08
133/10

識別記号

F I

G 03 H 1/20
C 09 D 4/00
133/08
133/10

(参考)

(13) 2001-31730 (2001-31730A)

(72)発明者 植田 健治
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 2H049 AA33 AA40 AA43 CA28 CA30
2K008 AA11 FF13 FF14 GG05
4J011 AA05 AC04 PA99 PB32 PC02
QA23 QA25 QB03 QB14 QB16
QB19 QB24 SA02 SA22 SA32
SA34 SA42 SA63 SA73 SA83
UA01 UA02 UA03 UA04 VA01
WA01
4J027 AA02 AC02 AC03 AC04 AE01
AG01 BA07 BA08 BA19 BA23
BA24 BA27 BA28 CC03 CD10
4J038 CB022 CD122 CG011 CG012
CG141 CG142 CH031 CH032
CH041 CH042 CH051 CH052
CH091 CH092 CH191 CH192
DL032 DL132 FA111 FA112
FA261 FA262 FA271 FA272
GA01 GA02 GA03 GA06 GA08
JB12 JC23 KA07 KA20 MA14
NA04 NA11 NA12 NA14 PA15
PA17